



TITLE:

合金の研磨面に生ずる非晶性薄膜の種類(豫報)

AUTHOR(S):

平田, 秀樹; 村上, 芳三; 江村, 孝之

CITATION:

平田, 秀樹 ...[et al]. 合金の研磨面に生ずる非晶性薄膜の種類(豫報). 化学研究所講演集 1938, 8: 68-78

ISSUE DATE:

1938-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73631>

RIGHT:

合金の研磨面に生ずる非晶性薄膜の種類 (豫報)

研究囑託 理學博士 平 田 秀 樹
理 學 士 村 上 芳 三
理 學 士 江 村 孝 之

要 旨

筆者等は或種の操作を加へた Cu-Al 系合金の研磨面に、非常に厚く、且つ電流に對して可なり大なる抵抗 (0.4 ohm/cm^2) を有する薄膜の生ずる事を發見した。此種の薄膜の多くは其面に平行に X 線線束を衝てて查べて見ると、不鮮明な暈輪より成れる干涉圖形を生じた。而して、上記の暈輪の半径は試料の相 (Phase) によつて等しからず、従つて所謂 Beilby Layer に因るものと大いに其趣を異にする。計算の結果、各暈輪は之の半径が其相に於ける金屬原子間の距離を大體表す事から、恐らく純非晶質的廻折によるものと想像せられる。

§ 1. 序 論

今日迄に行はれた非晶性金屬の陰極線等に依る研究結果は、他の非晶性固體に就て得られたものに比して、更に明確に之を二種に分類する事が出来る。其一つは R. C. French,⁽¹⁾ F. Kirchner,⁽²⁾ H. Raether,⁽³⁾ G. I. Finch,⁽⁴⁾ J. A. Darbyshire 及び K. R. Dixit,⁽⁵⁾ 其他⁽⁶⁾ の金屬研磨面に生ずる所謂 Beilby Layer に關するものであり、他の一つは J. A. Prins⁽⁷⁾ 及び J. Kramer⁽⁸⁾ の昇華或は Sputtering に因つて生じたる純然たる非晶性金屬に關するものである。而して、何れからとも干涉圖形として非晶性物質に特有な暈輪 (Halo) が現るるに係らず、兩者の本質が必ずしも同一とは謂ひ難い。即ち、前者の生ずる暈輪の半径は金屬の種類如何に全く無關係に常に殆んど一定した金屬表面の Beilby Layer に特有な原子間隔 $\frac{d}{n}$ の値 $\left(\frac{d}{n} \div 1.25 \text{ Å. U., 及び } 2.25 \text{ Å. U., } n=1,2,\dots\right)$ を與ふるに反し、^[註 1] 後者のそれは液體或は硝子等の或る場合と略ぼ同様な原子間廻折 (Interatomic Diffraction) に因るものなる事を示して居る。更に Beilby Layer は常溫に於ても普通安定であつて、嘗て Kramer⁽⁸⁾ が觀測した非晶性金屬の様に其結晶に移る遷移溫度が低くない。

斯の如く、金屬は非晶性固體として存在する場合、殊に Beilby Layer となつて居る場合に

[註 1] 此間隔 d の値は多くの場合、金屬原子の直徑——即ち 2 個の金屬原子の取り得る最短距離——の値より小さい。

極めて特異な性質を帯びるものと解せられる。最近 F. P. Bowden 及び T. P. Hughes 兩氏⁽⁹⁾ は金屬の研磨せられる際其表面が部分的に融點に近い高温に熱せられる事を実證して、金屬の研磨面には此發熱に因り酸化膜が生ずるであらうと想像し、更に S. Dobinski⁽¹⁰⁾ は金屬を研磨する場合注意して其表面の酸化を防げば、之からも Beilby Layer による暈輪の代りに純然たる非晶質に特有な原子間廻折の起る事を認めたと稱して居る。而して、之等の實驗結果によると、Beilby Layer は單なる酸化膜に過ぎぬものと考へられぬでもない。併し乍ら、上記の見解に對して、Beilby Layer による暈輪の半徑が金屬の原子直徑と全く無關係なる事を始め幾つかの難點を指摘し得るものと筆者等は信ずる。

筆者等は非晶性固體に關して今日迄に得られた實驗結果から、金屬の場合に起る既述の如き二つの異つた状態に就て調べて見た所、非晶性金屬は之が生成する際に加へられた操作の如何に係らず、其原子間に金屬的結合（Metallic Linkage）を多く有する物質の表面では略ぼ一定した原子間隔に對應する半徑の暈輪を生ずる Beilby Layer となり、此素地となつた物質内に於ける金屬的結合の減少するに連れ次第に原子間廻折を起す純然たる非晶質となる事を知り得たのである。唯、斯る歸納的推論に對する例外として、前掲のDobinski の實驗に於て金屬の研磨面上にも純然たる原子間廻折をなす非晶性薄膜の生ずる事が認められて居るが、此薄膜と雖も室温に於てすら可なり安定である故、之が果して普通の非晶質なりや否や、曩に述べた Kramer⁽⁸⁾ の實驗結果等から見て疑ふべき餘地が無いでもない。筆者等の見る所によると、Beilby Layer の本質は未だ不明であるが、之の陰極線干涉圖形に於ける暈輪の半徑が其素地となつた物質内の原子の結合状態に著しく左右せられる點等から推して、恐らく之が陰極線を廻折せしむる際には此素地を構成する結晶の内部ポテンシャルの影響を可なり受ける様なものと解せられる。殊に、金屬表面上の Beilby Layer と純然たる非晶性金屬との間には從來唱へられた所と異なり、原子相互の金屬的結合に關聯して何等かの關係が伏在して居らぬとは斷言し難い。而して、斯る關係の有無其他に就き更に究明する事は將來金相學上極要な位置を占む

〔註 2〕 Beilby Layer を酸化膜と見做す見解の致命的な難點としては、之による陰極線干涉圖形上の暈輪の半徑に關して本文に記した事實が擧げられるが、此他にも尙幾つかの反證を與へる事が出来る。先づ、非晶性金屬の製作方法の内、之を酸化せしむる惧のあるものは必ずしも研磨のみに限られざるに係らず、之が他の方法によつて得られた場合には錫の如く比較的酸化せられ易い金屬に於てすら Beilby Layer とならず、研磨によつて得られた場合には金の如き非常に酸化せられ難い金屬に於てすら Beilby Layer となつて居る事は、上記の見解に本づいて其説明が稍困難である。假に一步譲つて、酸化膜が研磨せられた場合に限り生ずるものとすれば、Finch⁽⁴⁾ の實驗に於て金屬面に存在する Beilby Layer の一つの特性として認められた所の其上に蒸發凝固した他の金屬を吸收する能力は酸化せられ易い金屬程大なる理なのに、同實驗の結果によると亞鉛の如き酸化膜の表面に生じ易い金屬程此能力を缺いて居る。夫れ故、Beilby Layer を單純な酸化膜とは見做し難い。

べき金屬電子論に有力な論材を供するものと思惟せられる。就中、合金の如く其原子が多様な結合をなすものが非晶性薄膜或は其素地を構成する場合に就き、上記の究明を行ふ事は金屬及び合金の研究上多くの示唆を與ふるものであらう。

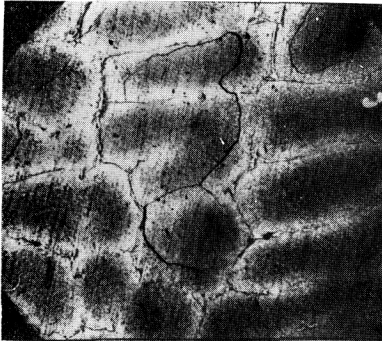
併し乍ら、金屬の研磨面等に生ずる非晶性薄膜の査察は陰極線の如き其波長が比較的短く、而も其貫徹力の弱い波動を用ひて始めて行ひ得る所である。X 線に依る此種の研究も嘗て一二企てられはしたが、⁽¹⁾ 悉く失敗に歸したのも、其貫徹力の過大な事から見て當然と考へられる。然るに、筆者等が他の目的で輕アルミニウム合金の研究に従事した際、偶然にも其研磨面に今日迄知られなかつた程非常に厚い非晶質の所謂 “流れ” (Flow) を起す實例を發見し不完全乍ら X 線に依る査察さへも之に對して可能なる事を確めた。何分技術的に困難が伴ふ上に豫備的實驗であつた爲め装置の如きも不完全なものを其儘用ひた加減か、所期の結果は得られなかつたが、二三非晶性金屬に關する新事實を知り得たので、茲に聊か之が發見の動機、今日迄の實驗の經過並に將來に於ける研究方針の概略を述べる事にする。

§ 2. 試 料

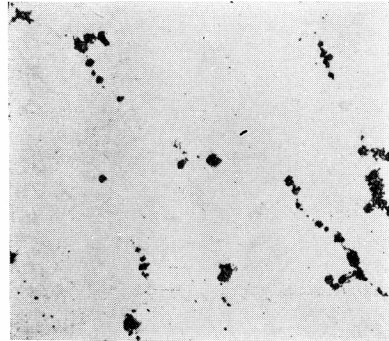
本實驗では試料として先づ Cu-Al 系合金の内、有用輕アルミニウム合金の主體をなす Cu 4% 殘部 Al より成る合金（但し Fe, Si, O 等を不純物として約 0.3% 含む）を用ひた此合金は狀態圖の示す如く標準狀態に於て、大部分第一種置換固溶體 (Primary Substitutional Solid Solution) より成るものであるが、尙比較研究の爲め試料として CuAl_2 なる金屬間化合物 (Intermetallic Compound) をも併用した。

今、之等の試料の製法に就て詳述する違がない。唯、其概略は先づ各試料の爐中放冷せしめたものを研磨した上、 500°C 乃至 510°C に約 1 時間硝酸加里熔融槽中で空氣を遮斷し且つ全體が一様に燒鈍せられる様に注意して加熱し、次で氷水中に出来る丈速かに投下して急冷せしめた。斯くして得られた固溶體試料の表面を腐蝕せずに其儘鏡査すると、燒鈍前は CuAl_2 なる金屬間化合物（此化合物は同試料中にも極めて微量乍ら混在すべきである）を含んだ部分と同じく唯輝いて見えるに過ぎなかつた固溶體の部分が、第一版第一圖に示す如く可なり深い線狀の裂隙によつて小さい多角形に分割せられ、晶質の外貌を呈する様になる事が判る、此試料を更に磨き粉を付けずに羅紗布のみにて留意して研磨した上鏡査すれば、第一版第三圖に示す如く、今述べた可なり深い裂隙も所謂 “流れ” た合金によつて完全に被覆せられ、燒鈍前の様な組織を示した。此 “流れ” た合金の被膜は斯の如く特殊な性質を有するのみならず、他の操作によつて製つた Cu 4% を含む輕アルミニウム合金の研磨面に生ずる被膜の如く鐵

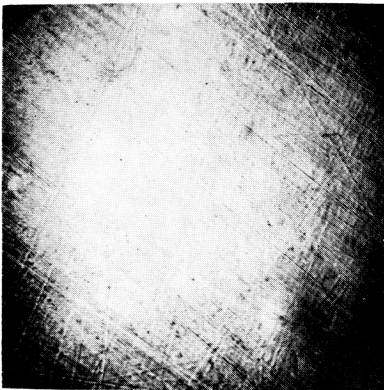
第一版 試料表面の顯微鏡組織
($\times 100$)



第一圖 爐中放冷せし固溶體を $500^{\circ}\sim 510^{\circ}\text{C}$ にて約一時間焼鈍後水中に焼入れたるもの



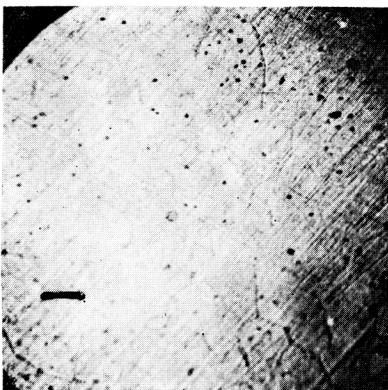
第二圖 第一圖に示せる試料を約10分間研磨したるもの



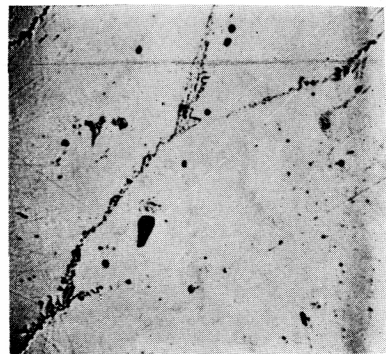
第三圖 第二圖に示せる試料を更に入念に研磨したるもの



第四圖 第三圖に示せる試料を腐蝕せしもの



第五圖 第三圖に示せる試料を 510°C にて焼鈍したるもの



第六圖 化合物に就き固溶體の場合第三圖と同じ操作を施したるもの

[註 3]

明礬の水溶液を用ひて電解腐蝕を行つても容易に消失せぬ。唯、鹽酸、硝酸、弗化水素の混合水溶液で腐蝕するか、或は焼鈍し直した場合に限り消失して、第一版第四圖及び第五圖に示す如く、研磨前に於ける裂隙が再現する。以上述べた事實は、今用ひんとする固溶體の研磨面に生じた合金の“流れ”が可なり厚い事を實證するものであらう。

次に、此“流れ”た層の電氣抵抗を測つて見た所、其値が常に一定とはならず、或る場合には之が 0.4 ohm/cm^2 に及んだ事さへあつた。斯る場合の抵抗は電流が流れるに従つて減少し試料が手で觸れても感じられる程度熱せられた。是れ、試料表面にある“流れ”が超顯微鏡の細孔を有する非晶性薄膜なる事を示すものと解せられる。

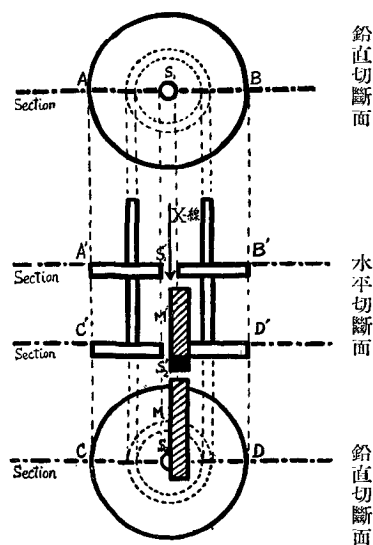
尙、 CuAl_2 なる化合物に就ても、既述の固溶體合金の場合と同様な操作を行つた。併し、此場合は“流れ”た層が固溶體の場合程厚くなく、裂隙は第一版第六圖に示す如く依然として幽か乍ら残存したのであつた。

§ 3. 實 驗 結 果

前掲の合金試料の研磨面を X 線で査べるに當り、French⁽¹⁾ の陰極線に依る實驗等と大體同様な方法を採用した。即ち、第七圖に示す如く、Cu 對陰極から出る X 線を其研磨面と平行に試料に衝て、試料の X 線に衝る點から 2.2 cm.

後方に寫眞フィルムを立てて干涉圖形を撮つたのである。尙投射 X 線としては、小さい原子間隔 d/n の値に對應する部分の吟味並に比較考察の便宜上、Cu の外 Mo 對陰極から出る X 線を ZrO で濾過したものをも併用した。

第二版に掲げたのは斯の如くして得た干涉圖形の一部である。之等の干涉圖形を見ると、Cu-Al 系固溶體試料からは殆んど常に第八圖に示す如き暈輪が單獨に、或は結晶による干涉圖形に混つて認められた。更に、 CuAl_2 なる金屬間化合物試料の大部分は斯る暈輪を絶対に生ぜぬが、其内の或るものだけに常に第九圖に示す如き暈輪を出現せしむる事が確



第 七 圖

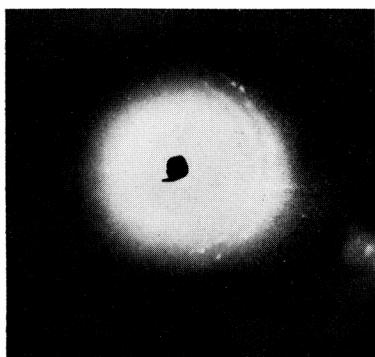
AB 及び CD : 鉛製隔壁

M : 試料

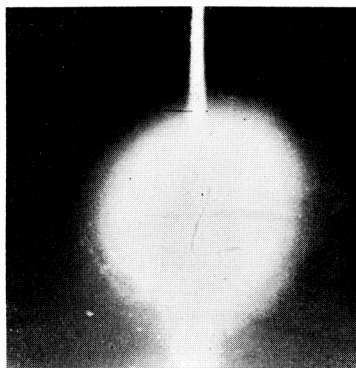
S₁ 及び S₂ : 細隙

[註 3] 例へば、前より低温で焼鈍した場合を査べる爲に、第一圖に示した試料を再び 250°C で約 1 時間焼戻して氷水中に急冷した上、研磨紙 (000) と羅紗布とで夫々軽く研磨したものに就て、電解腐蝕を行つて見た。而して、第 1 圖と同じ個所を搜し求めて鏡査した所、同圖に於ける裂隙の再現する事が發見せられたのであつた。

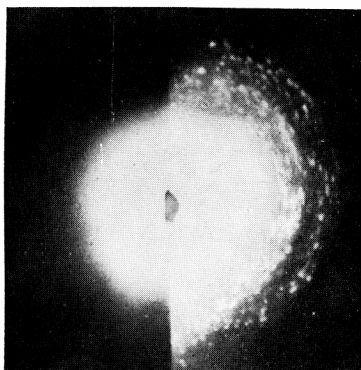
第二版 X 線 干 渉 圖 形



第八圖 固溶體 Al+Cu (Cu K α),



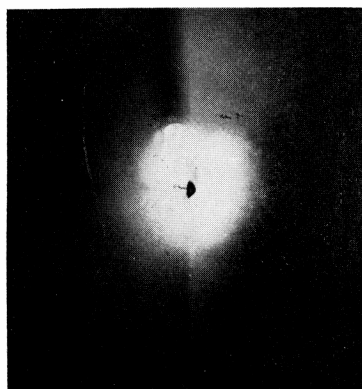
第九圖 化合物 CuAl₂ (Cu K α)



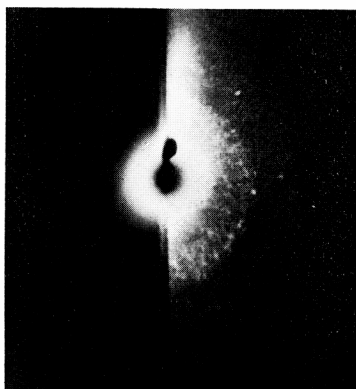
第十圖 固溶體 Al+Cu (Cu K α)



第十一圖 固溶體 Al+Cu を 150°C
にて數時間焼鈍せしもの (Cu K α)



第十二圖 固溶體 Al+Cu (Mo K α)



第十三圖 固溶體 Al+Cu を 350°C
にて1時間焼鈍せしもの (Mo K α)

められたのであつた。之等の暈輪は果して試料面からの廻折に因るものなりや、將た單なる直進 X 線の寫眞フィルムに及ぼす作用其他に因るものなりやは未だ明確に斷言し難い。併し、試料を第七圖の黒く塗り潰した位置迄動かして再び前と同様な實驗を繰り返した場合に得られた干涉圖形は、第二版第十圖に示す如く左右が對稱とならず、研磨面の存在する方の側に於てのみ半徑の一定した暈輪を表す。更に、此實驗で得た凡ゆる干涉圖形に於ける暈輪を査べて見ると、固溶體から生じたもの同志或は化合物から生じたもの同志は本質的に其狀態に殆んど變りがなかつたが、固溶體から生じたものと化合物から生じたものとの間には第二版の第八圖と第九圖とを比較しても判る様に、多少の差異を認める事が出来る。即ち、各干涉圖形に現れた暈輪の外廓は茫莫として正確に決定し難いが、其半徑の差が 1 mm.乃至 2 mm.位の 2 つの同心圓によつて之を挾んで見ると、大體第四表〔52 頁参照〕の左半に記された半徑の同心圓間に夫々存在し、而も之等の半徑を表す數値は固溶體から生じた暈輪と化合物から生じた暈輪とで異なる事が確められたのであつた。例へば Cu を對陰極とした場合には、固溶體からは常に其半徑の 0.9~1.0 cm. 附近の所に現れる強いものと、1.2~1.4 cm. 附近の所に現れる弱いものと都合 2 個の暈輪が生ずる外、時には 1.7 cm. 附近に極めて淡い暈輪と思はれるものが更に認められるが、化合物からは常に 1.3~1.4 cm. 附近の半徑に相當する所に 1 つ丈暈輪が現れるに過ぎぬ。尙、之等の試料を加熱すると、其研磨面の電氣抵抗の容易に消失するは勿論、此際生ずる干涉圖形上の暈輪が朦朧となり、新たに結晶による Debye-Hull 環や Laue 斑點やが顯著になつて来る。第二版の第十三圖は第十二圖を得るに用ひた試料を 350°C に 1 時間加熱したとき生じた干涉圖形を比較の爲め再録したものであるが、普通斯る暈輪の消散は第十一圖を見ても判る様に 150°C 以下でも完全に起る。以上述べた所により、今吾々の得た干涉圖形上の暈輪は少くとも、試料研磨面の特性に關聯を有するものと解すべきであらう。

§ 4. 實 驗 結 果 の 考 察

本實驗に於て得た干涉圖形上の暈輪の成生機構を少し査べて見るに、先づ其成因として當然純然たる非晶質による原子間廻折と Beilby Layer による廻折とが思考せられる。今、假りに原子間廻折が起つたとしやう。然るときは、此場合の散亂角 θ に對する廻折 X 線の強さの平均値 $\overline{I_{m\theta}}$ は液體の場合の如く Raman 及び Ramanathan⁽¹²⁾等の分布函數を用ひた理論によらず、Debye⁽¹³⁾の多原子系分子の起す散亂を表す次の式に従ふものと解するのが至當である。

$$\overline{I_{m\theta}} = \overline{I_{e\theta}} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i f_j \frac{\sin \frac{\pi}{2} (i-j)}{\frac{\pi}{2} (i-j)} \quad (1)$$

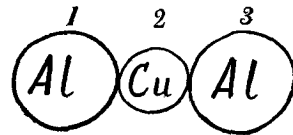
$$\text{茲に} \quad z_{i-j} = \frac{4\pi s_{i-j}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (2)$$

但し、上式（1）及び（2）に於て、 m は 1 個の分子内に於ける原子の数、 f_i 及び f_j は夫々 i 及び j 番目の原子の f 因子（ f -Factor）、 s_{i-j} は i 及び j 番目の原子間の距離、 λ は投射X線の波長を夫々表す。又 $\overline{I_{m\Theta}}$ 及び $\overline{I_{e\Theta}}$ は夫々 1 個の分子及び電子によつて、 Θ なる方向に散亂せられる第二次的波動の強さの平均を意味する。

CuAl_2 の結晶は四方晶系に屬し、 Cu の形成する面心正立方格子内の $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ 及び $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ なる位置にある各 Cu 原子を夫々 2 個の Al 原子によつて置換して軸率を變じたものであつて、1 個の Cu 原子が 8 個の Al 原子と直接結合するものと解せられる。斯る結晶構造から見ると CuAl_2 の非晶質となつた際も 1 個の Cu 原子が第十四圖に示

す如く、2 個（或は 2 個以上）の Al 原子と直接結合して居るものと考へるのが自然であらう。第十四圖では 1 個の Cu 原子及び 2 個の Al 原子が一直線上に在る様に示されてあるが、假りに之等が一直線上に來ない場合でも、若し今述べた

第十四圖



様に 1 個の Cu 原子に 2 個の Al 原子が直接結合して居るなれば、（1）式は次の（3）式の如く書き改める事が出来る。

$$\begin{aligned} \overline{I_{m\Theta}} &\propto \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 f_i f_j \frac{\sin z_{i-j}}{z_{i-j}} \\ &= 2f_{\text{Al}}^2 + f_{\text{Cu}}^2 + 4f_{\text{Al}} f_{\text{Cu}} \frac{\sin z_{\text{Al-Cu}}}{z_{\text{Al-Cu}}} + 2f_{\text{Al}}^2 \frac{\sin z_{\text{Al-Cu}}}{z_{\text{Al-Cu}}} \quad (3) \end{aligned}$$

然るに、原子の f 因子は大體其原子番號に正比例するものなる故、 Al の f 因子 f_{Al} は Cu の f 因子 f_{Cu} に對して可なり小さい。上記の事實に本づき f_{Al} の 2 乗以下を省略すると、（3）式の與へる干涉の山の位置は Ehrenfest⁽¹⁴⁾ の二原子系分子の起す散亂を表す式の成立する場合と同様に $\frac{\sin z_{\text{Al-Cu}}}{z_{\text{Al-Cu}}}$ の極大値、即ち $z_{\text{Al-Cu}}$ の $z_{\text{Al-Cu}} = 4.49, 7.72, 10.90, \dots$ に略ぼ等しい値に對應すべきであらう。茲に於て、 Al 及び Cu 兩種の原子間の距離 $s_{\text{Al-Cu}}$ さへ判れば、上掲の $z_{\text{Al-Cu}}$ の値を（2）式に代入して干涉の山に對する散亂角 Θ が算定出来る事になる。然るに、此場合非晶性 CuAl_2 内に於ける之等の 2 種の原子間の距離 $s_{\text{Al-Cu}}$ は結晶構造から定めた Cu 及び Al 原子の半径 $r_{\text{Cu}} (= 1.27 \text{ \AA.U.})$ 及び $r_{\text{Al}} (1.42 \text{ \AA.U.})$ の和、即ち 2.69 \AA.U. と見做しても大して差支へない。斯る見解の下に干涉の山に對する散亂角 Θ の値を算定し、更に此値からよく知られた次の（4）なる關係を用ひて暈輪の半径 r を計算した所、第一表第 3 列目に示す如き理論値が得られた。

$$L \tan \Theta = L \tan 2\theta = r \quad (4)$$

但し、上式 (4) に於て θ は Bragg の基本式、即ち

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

の投射餘角を表す、又 L は試料の X 線に衝突した點から寫眞フィルムに到る距離であつて、 $L=2.2\text{cm.}$ となる。

尙、Al 原子の半径は Cu 原子のそれに比して大なるが故に、非晶質の CuAl_2 内に於ては Al 原子が互に相接する機會も屢々起り得るものと見做さねばならぬ。更に、斯る機會は本實驗に用いた様な Al を多量に含む非晶性固溶體に於て多いものと豫期せられる。而して、上記の如き場合に起る Al 原子相互の原子間廻折の干涉の山は、前の計算に於ける $s_{\text{Al-Cu}}$ の代りに Al 原子の直径——即ち $s_{\text{Al-Al}}$ ——

を置き換えれば、其概略の位置が直ちに算定出来る。第二表に示す Θ 及び r の値は斯くして理論的に定めた數値である。

次に Beilby Layer による廻折が起つたとしやう。然るときは、曩に述べた如く金屬の種類の如何に係らず原子間隔 d/n の値を 1.25 \AA.U. 及び 2.25 \AA.U. とし、之等を Bragg の基本式 (5) に代入して得られる投射餘角の 2 倍の角度 2θ ($=\Theta$) の方向に干涉の山が現れねばならぬ。第三表の Θ は此干涉の山に對する散亂角を。又 r は上記の Θ から算定した此場合に現るべき暈輪の半径の理論値を表す。

第 一 表 (註 4)

$s_{\text{Cu-A}} = 2.69 \text{ \AA.U.}$

(Cu對陰極)			(Mo對陰極)		
λ	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$	λ	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$
4.49	$23^\circ 36'$	0.96	4.49	$10^\circ 50'$	0.42
7.72	$32^\circ 26'$	1.40	7.72	$18^\circ 40'$	0.74
10.90	$59^\circ 32'$	3.74	10.90	$26^\circ 28'$	1.09

第 二 表

$s_{\text{Al-Al}} = 2.84 \text{ \AA.U.}$

(Cu對陰極)			(Mo對陰極)		
λ	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$	λ	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$
4.49	$22^\circ 20'$	0.90	4.49	$10^\circ 14'$	0.40
7.72	$30^\circ 42'$	1.31	7.72	$17^\circ 40'$	0.70
10.90	$56^\circ 6'$	3.28	10.90	$25^\circ 41'$	1.03

第 三 表

Beilby Layer

(Cu對陰極)			(Mo對陰極)		
$d/n(\text{in \AA})$	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$	$d/n(\text{in \AA})$	$\Theta (=2\theta)$	$r(\text{in cm.})$
1.25	$76^\circ 2'$	8.9	1.25	33°	1.4
2.25	$40^\circ 2'$	1.8	2.25	$18^\circ 10'$	0.7

[註 4] 第一、第二及び第三表の數値を算定するに當り、投射 X 線 $\text{CuK}\alpha$ 及び $\text{MoK}\alpha$ の波長 λ として、 $\text{K}\alpha_1$ 及び $\text{K}\alpha_2$ の平均値 1.54 \AA.U. 及び 0.71 \AA.U. なる數値を夫々與へた。併し、Mo 對陰極から出た X 線は化合物 CuAl_2 によつて何等暈輪らしいものを生じなかつたので、此場合に限り計算結果を表示する事を省略した。

第四表 暈輪の半徑 (in cm.) ^(註 5)

(a) 固溶體 (Al+Cu) (Cu 對陰極)

實 測 値	計 算 値
0.83~0.91 (第 八 圖)	0.90 (A)
0.89~1.10 (第 十 圖)	
1.10~1.30 (第 八 圖)*	1.31 (A)
1.25~1.50 (第 十 圖)*	
1.64~1.80 (第 八 圖)*	1.80 (B)

(Mo 對陰極)

實 測 値	計 算 値
0.91~1.08 (第十二圖)	1.03 (A)
1.00~1.12 (第 A 圖)	
1.33~1.58 (第十二圖)*	1.40 (B)

(b) 化合物 (CuAl₂) (Cu 對陰極)

實 測 値	計 算 値
1.36~1.50 (第 九 圖)	1.40 (B)

茲に於て、實驗的に得た暈輪は果して前掲の場合の何れかに該當するや否やが問題となる。此問題を解決する爲め、第二版の第八圖乃至第十三圖に示したものと及び他の干涉圖形から測つた暈輪の半徑の實測値——即ち之等の暈輪の外廓を挟む2つの同心圓の半徑——を曩に第一、第二及び第三表に示した計算値と比較して見る。然るときは第四表に示す如く、CuAl₂なる化合物からは

Cu 及び Al 原子間の原子間廻折に相當する半徑の暈輪が現れ、固溶體からは Al 原子同志の原子間廻折に相當する半徑の暈輪が生ずる外、非常に淡く Beilby Layer の廻折によるものであるまいかと思はれる暈輪らしいものが認められる。斯る事

實により、本研究に用ひた輕アルミニウム合金の研磨面には、陰極線の貫入し得ない程度の深部に X 線に對して原子間廻折を起さしめ、且つ加熱により除去し得る一種の非晶性薄膜の伏在するものと解する事も出来る。尙、此非晶性薄膜——殊に固溶體の如く其原子價電子が金屬的結合により比較的不緊密に拘束せられて居るものの表面に生じた薄膜——の上層に Beilby Layer の存在する事は、今得た干涉圖形の狀態等から見ても之を想像し得ぬではない。併し乍ら、何分實驗が豫備的なものであつた爲め、今日の所其斷定は不可能である。目下、此問題に對して決定的解決をなす目的で、X 線による深部の更に精密な査察の他、陰極線による研磨面の最上層の研究を計畫して居る。

最後に附言すべきは、吾々の得た暈輪が今迄陰極線で撮つた場合の如く環狀とならず、内部迄黒く塗り潰された圓或は半圓形となつて居る事である。之は本研究の場合、試料と寫眞フィルムとの間の距離を實驗の性質上十分に大きくして、暈輪に對する分解能を増し、且つ直進波動の影響を輕減せしめ得なかつた爲めと解せられる。實際計算した結果を見ても、小さな散亂角に對應する彊域では、直進 X 線による中央黒圈の外側に數個の暈輪が相接して現れる事に

[註 5] 第四表に於て、* 印を附せる實測値は極めて淡き暈輪と思はるるものの半徑を意味する。尙、第 A 圖と附記せるものは、第二版に掲載せざりし干涉圖形より測りたる暈輪の半徑である。

[註 6] 第九圖には Beilby Layer に相當する暈輪は殆んど認められぬが、他の寫眞——例へば第十圖には Beilby Layer によると思はれる半徑 1.8 cm. なる暈輪が可なり瞭かに現れて居る。

なる。

終りに臨み、本研究に對して貴重な着想を與へて下さつたのみならず、種々なる御便宜を計つて下さつた宇野傳三教授に謹んで感謝の辭を述べ度いと思ふ。尙、本研究は日本學術振興會の御援助によつて着手せられたものなるを附記し、以て同會に對しても此機會に謝意を表する次第である。

引 用 文 獻

- (1) R. C. French; Nature, **129**, 169 (1932) 及び Proc. Roy. Soc., A, **140**, 637 (1933).
- (2) F. Kirchner; Nature, **129**, 545 (1932).
- (3) H. Raether; Zeits. f. Phys., **86**, 82 (1933).
- (4) G. I. Finch, A. G. Quarrel & J. S. Roebech; Proc. Roy. Soc., A, **145**, 676 (1934).
- (5) J. A. Darbyshire & K. R. Dixit; Phil. Mag., **16**, 961 (1933).
- (6) e. g., G. P. Thomson; Proc. Roy. Soc., A, **128**, 750 (1930).
- (7) J. A. Prins; Nature, **131**, 760 (1933).
- (8) J. Kramer; Ann. d. Phys., **19**, 37 (1934).
- (9) F. P. Bowden & T. P. Hughes; Nature, **139**, 152 (1937).
- (10) S. Dobinski; Phil. Mag., **23**, 397 (1937).
- (11) W. Boas & E. Schmid; Naturwiss., **20**, 416 (1932).
- (12) C. V. Raman & K. R. Ramenathan; Proc. Indian Assn. for Cultr. Sc., **8**, 127 (1923).
- (13) P. Debye; Ann. d. Phys., **46**, 809 (1915).
- (14) P. Ehrenfest; Amsterdam Akad., **23**, 1132 (1915).